

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 D 263/06

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 46 438 A1

①1

Offenlegungsschrift 24 46 438

②1

Aktenzeichen:

P 24 46 438.8

②2

Anmeldetag:

28. 9. 74

④3

Offenlegungstag:

8. 4. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Urethanoxazolidine

⑦1

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦2

Erfinder:

Hajek, Manfred, Dr.; Wagner, Kuno, Dr.; 5090 Leverkusen

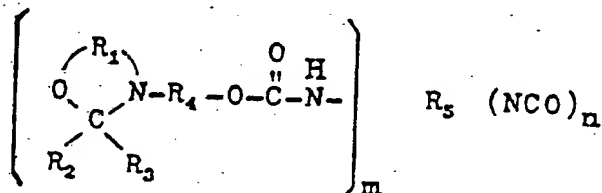
DT 24 46 438 A1

Wr/AM

26. Sep. 1974

Urethanoxazolidine

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel



in welcher

m für eine ganze Zahl von 1 - 6 und

n für eine ganze Zahl von 0 - 4 steht,

R₁ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 6 Kohlenstoffatomen steht,

R₂ und R₃ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 5 - 7 Kohlenstoffatomen oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 - 10 Kohlenstoffatomen bedeuten bzw. zusammen mit dem

Le A 15 994

- 1 -

609815/1269

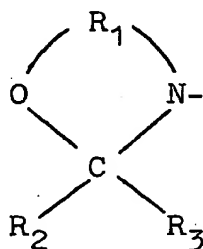
2

Ring-Kohlenstoffatom gemeinsam einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffring bilden können,

- R_4 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 6 Kohlenstoffatomen steht,
 R_5 für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen $(n + m)$ -wertigen Polyisocyanat erhalten werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Oxazolidin- und ggf. Isocyanatgruppen aufweisenden Urethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Hydroxyalkyl-oxazolidine mit organischen Polyisocyanaten in einem OH/NCO-Verhältnis von 1:1 bis 1:6 zur Reaktion bringt.

Verbindungen, welche die charakteristische Gruppierung



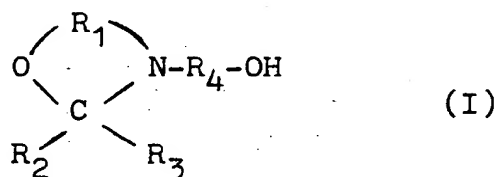
aufweisen und welche im folgenden der Einfachheit halber als "Oxazolidine" bezeichnet werden, weisen die interessante Eigenschaft auf, durch Einwirkung von Wasser (Feuchtigkeit) hydrolytisch in Hydroxyl- und sekundäre Aminogruppen, d.h. $HO-R_1-NH-$ Gruppen aufweisende Derivate überführbar zu sein. Derartige Oxazolidine stellen daher potentielle Reaktionspartner für organische Polyisocyanate dar. Gemische der-

artiger Oxazolidine mit Polyisocyanaten sind daher durch Wasser härtbare Systeme. Gemäß der Lehre der DT-OS 2 018 233 bedient man sich dieses Prinzips unter Verwendung von bestimmten Polyester-oxazolidinen, deren Herstellung im übrigen Gegenstand der deutschen Offenlegungsschriften 1 952 091 und 1 952 092 ist. Die Polyester-oxazolidine der genannten Veröffentlichungen weisen jedoch sowohl bezüglich der Verfahren zu ihrer Herstellung, als auch bezüglich der Eigenschaften der aus ihnen nach dem genannten Prinzip hergestellten Kunststoffe Nachteile auf. Ihre Herstellung erfolgt durch eine selbst in Gegenwart von Katalysatoren langsam ablaufende Umesterungsreaktion, welche zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei unter 160°C liegenden Temperaturen durchgeführt werden muß. In den nach hydrolytischer Ringöffnung und der nachfolgenden Isocyanat-polyadditionsreaktion vorliegenden Endprodukten liegen die Estergruppen unverändert vor, so daß auch die ausgehärteten Endprodukte der DT-OS 2 018 233 den Hauptnachteil aller Estergruppen aufweisender Kunststoffe einer geringen Hydrolysebeständigkeit aufweisen.

Diese Nachteile werden durch die vorliegende Erfindung überwunden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren in glatter Reaktion durch eine einfache Isocyanat-Additions-Reaktion zwischen N-Hydroxyalkyl-oxazolidinen und organischen Polyisocyanaten. Die Tatsache, daß bei dieser ggf. in Gegenwart der üblichen Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditions-Reaktion durchgeführten Umsetzung keine Nebenprodukte entstehen, ist überraschend, da derartige Schwierigkeiten grundsätzlich zu erwarten gewesen wären, da Verbindungen, welche die Struktureinheit $-O-CH_2-N<$ aufweisen, bekanntlich eine ausgeprägte Tendenz zeigen,

mit Isocyanaten unter Einschlebe- und Spaltreaktionen zu reagieren (R. Oda et al., Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. 34, 224 - 34 (1956), C.A. 51, 6528 d).

Falls beim erfindungsgemäßen Verfahren die bevorzugt einzusetzenden Estergruppen-freien Polyisocyanate verwendet werden, entstehen Estergruppen-freie erfindungsgemäße Verbindungen, welche sich gegenüber den genannten Verbindungen des Standes der Technik durch eine wesentlich erhöhte Hydrolysestabilität, insbesondere im alkalischen Bereich, auszeichnen. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht man von N-Hydroxyalkyl-1,3-oxazolidinen der allgemeinen Formel



aus, die man mit Polyisocyanaten der allgemeinen Formel



umsetzt.

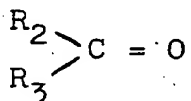
In diesen Formeln haben m, n, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die bereits eingangs genannte Bedeutung. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren solche N-Hydroxyalkyl-oxazolidine der Formel (I) eingesetzt, in welchen R₁ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 3 Kohlenstoffatomen steht, R₂ und R₃ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 4 Kohlenstoff-

5

atomen bedeuten und R_4 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 3 Kohlenstoffatomen steht. Bei Verwendung dieser bevorzugten N-Hydroxyalkyl-oxazolidine entstehen selbstverständlich die entsprechenden erfindungsgemäßen Verbindungen, d.h. Verbindungen der eingangs genannten Formel, in welchen R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die letztgenannte bevorzugte Bedeutung haben.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden N-Hydroxyalkyl-oxazolidine werden nach literaturbekannten Methoden hergestellt, wobei ein Keton oder ein Aldehyd unter cyclisierender Dehydratisierung mit einem Bis-(hydroxyalkyl)-amin kondensiert wird und das Reaktionswasser üblicherweise durch ein inertes Schlepptmittel bzw. durch die im Überschuß eingesetzte Carbonylverbindung azeotrop entfernt wird.

Als Carbonylverbindungen



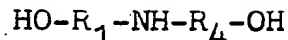
eignen sich insbesondere nachstehend aufgeführte Aldehyde und Ketone: Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Tetrahydrobenzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Diäthylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methyl-t-butylketon, Diisobutylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon. Bevorzugt einzusetzende Carbonylverbindungen sind entsprechend der vorstehenden Definition der bevorzugten Reste R_2 und R_3 Formaldehyd sowie ^{die} genannten aliphatischen Aldehyde bzw. Ketone.

Le A 15 994

- 5 -

609815/1269

Als Bis-(hydroxyalkyl)-amine



eignen sich besonders Bis-(2-hydroxyäthyl)-amin und Bis-(2-hydroxypropyl)-amin. Im Prinzip ebenso geeignet sind jedoch auch beispielsweise Bis-(2-hydroxybutyl)-amin, Bis-(2-hydroxyhexyl)-amin, Bis-(3-hydroxyhexyl)-amin oder N-(2-hydroxypropyl)-N-(6-hydroxyhexyl)-amin.

Bevorzugt beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polyisocyanate (II) sind solche, in welchen die Summe $m + n$ 2 oder 3 ergibt, d.h. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Di- oder Triisocyanate. Der Rest R_5 in obengenannter Formel (II) kann hierbei sowohl für einen Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 - 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 - 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 - 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 - 15 Kohlenstoffatomen stehen, d.h. für einen Rest, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem einfachen Di- oder Triisocyanat erhalten wird, welches außer den Isocyanatgruppen lediglich Kohlenwasserstoffreste aufweist, als auch einen Rest, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem modifizierten organischen Polyisocyanat erhalten wird. Derartige modifizierte Polyisocyanate, vorzugsweise Di- oder Triisocyanate, sind z.B. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-, Carbodiimid- oder Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate. Neben den eingangs erwähnten einfachen (Kohlenwasserstoff-) Polyisocyanaten werden beim erfindungsgemäßen Verfahren ebenso bevorzugt Urethangruppen aufweisende Di- oder Triisocyanate eingesetzt, insbesondere solche,

7

wie sie durch an sich bekannte Umsetzung von überschüssigen Mengen der genannten einfachen (Kohlenwasserstoff)-Diisocyanate mit den in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Di- oder Trihydroxypolyäthern des Molekulargewichtsbereichs 400 - 10 000, vorzugsweise 1 000 - 6 000 zugänglich sind.

Im Prinzip ist es selbstverständlich auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren Monoisocyanate einzusetzen. Hierbei entstehen erfindungsgemäße Verbindungen der eingangs erwähnten Formel, in welchen n für 0 und m für 1 steht.

Beispiele geeigneter bevorzugt einzusetzender Di- bzw. Triisocyanate sind: 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, p-Xylylen-diisocyanat und Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat. Ferner geeignet sind Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen

Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift 889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 723 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 956 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385.

Erfindungsgemäß können aber auch, wie bereits angedeutet, für das beanspruchte Verfahren Isocyanatpräpolymere eingesetzt werden, wie sie durch Umsetzung der vorgenannten Diisocyanate mit Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 400 bis

10 000 haben, nach literaturbekannten Methoden gewonnen werden können. Hierunter versteht man neben

Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 400 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die erfindungsgemäß bevorzugt in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351,

3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, deutsche Patentschrift 1.152.536), sind ebenfalls geeignet.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihre Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Für Spezialzwecke, bei denen der Alkalistabilität keine Bedeutung zukommt, können die Isocyanatpräpolymeren auch auf Polyesterbasis aufgebaut sein.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylenetetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester,

B

Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 - 42 und Seiten 44 - 54 und Band II, 1964, Seiten 5 - 6 und 198 - 199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, beschrieben.

13

Die erfindungsgemäß beansprucht n Produkte werden durch Addition der N-Hydroxyalkyl-1,3-oxazolidine an Isocyanate erhalten, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangskomponenten je nach Anwendung in weiten Grenzen variiert werden kann. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen den OH-Gruppen der Oxazolidinderivate und den NCO-Gruppen kann bei den Ansätzen zwischen 4 : 1 bis 1 : 20 liegen. Im Bereich 4 : 1 bis 1 : 1 werden alle vorhandenen Isocyanatreste umgesetzt, und das eventuell in Ueberschuß vorhandene Oxazolidinalkanol kann entweder entfernt werden oder dient als reaktiver Verdünner. Bei Verhältnissen, die kleiner als 1 sind, wird nur ein Teil der vorhandenen NCO-Gruppen statistisch umgesetzt. Die bevorzugten stöchiometrischen Verhältnisse liegen zwischen 1 : 1 bis 1 : 6 insbesondere zwischen 1 : 1 und 1 : 3. Die Zahlenwerte für m und n in der eingangs wiedergegebenen Formel für die erfindungsgemäßen Verbindungen richten sich selbstverständlich nach dem gewählten OH/NCO-Äquivalentverhältnis, während die Summe $n + m$ der Funktionalität des eingesetzten Polyisocyanats entspricht. So entstehen z.B. bei Umsetzung von 1 Mol Monoisocyanat mit 1 Mol Hydroxyalkyloxazolidin erfindungsgemäße Verbindungen mit $m = 1$ und $n = 0$; bei Umsetzung von 1 Mol Hydroxyalkyloxazolidin mit 1 Mol Triisocyanat entstehen erfindungsgemäße Verbindungen mit $m = 1$ und $n = 2$; bei Umsetzung von 2 Mol Hydroxyalkyloxazolidin mit 1 Mol Diisocyanat entstehen entsprechend erfindungsgemäße Verbindungen mit $m = 2$ und $n = 0$.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man grundsätzlich die Isocyanatkomponente vorlegen und das Oxazolidinalkanol zudosieren. Eine Umkehrung der Reihenfolge ist aber bei einem OH/NCO-Verhältnis ≥ 1 möglich. Bei Bedarf kann das Oxazolidinderivat und/oder das Isocyanat durch

14

in geeignetes in rtes Lösungsmittel verdünnt w rden, um z. B. die Viskosität anwendungstechnischen Forderungen anzupass n. Die Addition selbst erfolgt bei T mp raturen zwischen 10 und 120°C, bevorzugt aber bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C.

Der Reaktionsverlauf wird in der Praxis durch Infrarotspektroskopie verfolgt. Eine Titration des NCO-Wertes, wie sie z. B. im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band II, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1953, auf Seite 557 beschrieben ist, wird durch den Oxazolidinring gestört.

Erfindungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren der an sich bekannten Art mitverwendet, wie z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendi-amin oder 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn-salze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinn-diacetat in Betracht.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

A

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionspartner, eingesetzt.

Die angeführten Katalysatoren haben den Vorteil, daß sie die weitere Verwendung der so hergestellten Oxazolidinurethane beim Isocyanatpolyadditionsverfahren nicht stören und deshalb nicht entfernt oder zerstört werden müssen. Ganz im Gegenteil wirken die benutzten Katalysatoren auch bei den folgenden Reaktionen beschleunigend.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen wertvolle blockierte Reaktionspartner für das Isocyanatpolyadditionsverfahren dar, die erst in Gegenwart von Feuchtigkeit und nach hydrolytischer Spaltung des Rings wirksam werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, welche noch freie Isocyanatgruppen aufweisen ($n = 1$ oder 2) reagieren unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit ohne Zugabe weiteren Isocyanats zu hochmolekularen Polyaddukten. Diese letztgenannten Verbindungen können jedoch auch mit weiteren Polyhydroxylverbindungen durch eine NCO/OH-Additionsreaktion in höherfunktionelle potentielle Reaktionspartner für Polyisocyanate überführt werden. So entsteht beispielsweise durch Umsetzung von 3 Mol einer erfindungsgemäßen Verbindung mit $m = 1$ und $n = 1$ mit einem Mol eines Triols ein Derivat, welches 3 Oxazolidinringe aufweist und welches nach hydrolytischer Spaltung der Oxazolidinringe ein im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion hexafunktioneller Reaktionspartner für Polyisocyanate darstellt.

16

Beispiel 1

N-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl-
benzylamin

Zu 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)äthanol läßt man unter kräftigem Rühren langsam 133 g (1 Mol) Benzylisocyanat zutropfen und hält die Temperatur durch Kühlung bei 20 bis 25°C. Man erhält ein fast farbloses Produkt mit einer Viskosität von 460 cP (25°). Das Produkt zeigt keine NCO-Bande im IR-Spektrum, dafür aber die zu erwartenden Urethanbanden (1700 cm^{-1} , 1540 cm^{-1})

Beispiel 2

N-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl-
stearylamin

Zu 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol und 0,1 g Sn-(II)-octoat gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 295 g eines Gemisches von Hexadecyl- und Octadecylisocyanat (technisches Stearylisocyanat, 14,8 % NCO). Nach beendeter Zugabe läßt man noch weitere 5 Stunden bei ca. 50° nachrühren. Das Produkt erstarrt nach einiger Zeit zu einer wachsartigen Masse, die zwischen 65 und 70°C klar schmilzt.

Beispiel 3

N,N'-Bis-[(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)äthoxy-
carbonyl]-1,6-diaminohexan

Le A 15 994

- 16 -

009815/1200

17

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren setzt man 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol in Gegenwart von 0,1 g Sn-(II)-octoat mit 84 g (0,5 Mol) Hexamethyldiisocyanat bei 40°C um. Nach beendeter Zugabe des Isocyanats läßt man noch 8 Stunden weiterrühren. Nach 3 Tagen hat das Produkt eine Viskosität von ca. 15000 cP (20°) erreicht.

Beispiel 4

N,N'-Bis-[(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl]-1,6-diaminhexan

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren setzt man 117 g (1 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol mit 84 g (0,5 Mol) Hexamethyldiisocyanat in 20 g Xylol um. Die Reaktion selbst wird durch Zugabe von 0,05 g Sn-(II)-octoat katalysiert und zunächst bei 30°, später 50° durchgeführt. Das ca. 90 %ige Produkt ist bei Raumtemperatur fest, bei 50° aber eine gießbare Flüssigkeit.

Beispiel 5

N,N'-Bis-[(2-Isopropyl-5-methyl-oxazolidin-3-yl)-propoxycarbonyl]-1,6-diaminohexan

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren setzt man 187 g (1 Mol) 3-(2-Isopropyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-propanol-(2) in Gegenwart von 0,2 g Dibutyl-Sn(IV)-dilaurat mit 84 g (0,5 Mol) Hexamethyldiisocyanat bei 40 - 50° um und läßt 6 Stunden nachrühren.

Das Bisoxazolidin stellt ein farbloses, viskoses Produkt dar, das bei 50° eine Viskosität von 4420 cP hat.

Beispiel 6

N,N'-Bis [(2-Isopropyl-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl] -
2,4-toluyldiamin

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren setzt man 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol bei Temperaturen um 30° mit 87 g (0,5 Mol) Toluyldiisocyanat-(2,4). Die Reaktion ist schwach exotherm. Das Produkt stellt eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit dar, die bei 60° gießbar ist.

Beispiel 7

N- [(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl] -1-
amino-6-isocyanato-hexan

Zu 672 g (4 Mol) Hexamethyldiisocyanat mit 0,02 g Sn-(II)-octoat versetzt, gibt man unter kräftigem Rühren langsam 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur wird der Ansatz zwei bis viermal durch einen Dünnschichtverdampfer bei 160 - 170° und 0,1 Torr geschickt. Man erhält N-[(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl]-1-amino-6-isocyanato-hexan als gelbes Produkt, das maximal 0,4 % Hexamethyldiisocyanat enthält. (5500 cP, 25°C).

Beispiel 8

N,N'-Bis- [(2-Isopropyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-isopropoxycarbonyl] -1-aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexan

19

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gibt man zu 374 g (2 Mol) 3-(2-Isopropyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-propanol-(2) in Gegenwart von 0,5 g Sn-(II)-octoat langsam 222 g (1 Mol) 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion erwärmt man noch weitere 20 Stunden auf 40 - 50°C. In der Endphase der Reaktion verdünnt man mit 31 g Xylol und erhält so eine 90 %ige, farblose Lösung mit einer Viskosität von 5360 bei 50°C.

Beispiel 9

Man legt 222 g (1 Mol) 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan mit 0,1 g Sn-(II)-octoat vor und gibt unter Rühren langsam 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zu. Anschließend rührt man noch 6 Stunden bei 40° nach. Man erhält so eine Mischung aus Oxazolidinurethan, Oxazolidinurethanisocyanat und Ausgangs-Diisocyanat. Das Reaktionsgemisch ist bei 40° gießbar.

Beispiel 10

Man verfährt wie unter 9 angegeben, benutzt aber als Reaktionskomponenten 168 g (1 Mol) Hexamethylendiisocyanat und 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol. Man erhält ein NCO-Gruppen und Oxazolidinringe enthaltendes Reaktionsgemisch mit einer Viskosität von 1000 cP (25°C).

Le A 15 994

- 19 -

609815/1200

Beispiel 11

20

Zu 255 g (1 Mol NCO) einer 75 %igen Lösung in Äthylglykolacetat / Xylol (1:1), eines gemäß deutscher Patentschrift 1 101 394 durch Biuretisierung mit Wasser von Hexamethylen-diisocyanat und anschließender Entfernung von freiem nicht umgesetzten Hexamethylendiisocyanat hergestellten polyfunktionellen Biuretpolyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 16,5 % läßt man unter Zusatz von 0,1 g Sn-(II)-octoat langsam 106 g (0,66 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zutropfen und rührt anschließend 4 Stunden bei 35 - 40° nach. Nach einem Tag bei Raumtemperatur erhält man ein hochviskoses Reaktionsgemisch, das aber bei 50° gießbar ist.

Beispiel 12

Man verfährt wie unter 11 angegeben, nur reduziert man die Menge des 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol auf 53 g (0,33 Mol). Das Produkt hat nach 12 Stunden eine Viskosität von 1250 cP bei 25°C.

Beispiel 13

Man verfährt wie unter 11 angegeben, nur setzt man 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol ein. Das Reaktionsprodukt ist bei Raumtemperatur fest, läßt sich aber bei ca. 70° gießen.

Beispiel 14

94

Zu 600 g (0,2 Mol) eines Isocyanatopräpolymeren eines NCO-Gehalts von 3,5 Gewichtsprozent, hergestellt durch Umsetzung von 2,4-Diisocyanatotoluol mit einem durch Propoxylierung eines äquimolaren Gemisches aus Trimethylolpropan und 1,2-Propandiol gewonnenen Polyäthers läßt man bei Raumtemperatur langsam 79 g (0,5 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zutropfen. Anschließend erwärmt man 6 Stunden auf 50°. Das NCO-freie Endprodukt hat eine Viskosität von ca. 3600 cP (25°C).

Beispiel 15

Man verfährt wie unter 14 angegeben, nur setzt man als Oxazolidinkomponente 58 g (0,5 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol ein. Nach beendeter Zugabe verdünnt man mit 140 g Toluol und läßt noch 10 Stunden nachrühren. Man erhält eine fast farblose Lösung mit einer Viskosität von 17800 cP (25°C).

Beispiel 16

1500 g (0,5 Mol) des Isocyanatopräpolymeren des Beispiels 14 verdünnt man mit 72 g Xylol und läßt bei Raumtemperatur 26,5 g (0,16 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zutropfen. Die ca. 90 %ige Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats hat bei 25°C eine Viskosität von 3330 cP.

Le A 15 994

- 21 -

609815/1209

Beispiel 17

22

1500 g (0,5 Mol) des Isocyanatpräpolymeren aus Beispiel 14 verdünnt man mit 142 g Toluol und fügt bei Raumtemperatur langsam 39,5 g (0,25 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-Äthanol zu. Die ca. 80 %ige Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats hat bei 25° eine Viskosität von 1230 cP.

Beispiel 18

Zu 570 g (=0,5 Mol NCO) eines Isocyanatpräpolymeren, das man durch Umsetzung von 4 Gewichtsteilen eines linearen Polyäthers, welcher seinerseits durch Propoxylierung von Propylenglykol erhalten wurde und die OH-Zahl 56 aufweist, und 1 Gewichtsteil 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan herstellt, gibt man bei 20° langsam 80 g (0,5 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-Äthanol zu und verdünnt nach 2 Stunden mit 70 g Toluol. Die ca. 90 %ige Lösung hat bei 25°C eine Viskosität von 690 cP.

Beispiel 19

570 g (=0,5 Mol NCO) des im Beispiel 18 eingesetzten Präpolymeren versetzt man mit 0,2 g Sn-(II)-octoat und gibt bei Raumtemperatur langsam 58,5 g (0,5 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-Äthanol zu. Nach 2 Stunden verdünnt man mit 157 g Toluol auf 80 %. Die Viskosität der Lösung bei 25° beträgt 2200 cP.

Le A 15 994

- 22 -

809815/1269

23

Beispiel 20

570 g ($\approx 0,5$ Mol NCO) des im Beispiel 18 eingesetzten Präpolymeren versetzt man langsam mit 19,3 g (0,16 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol und läßt 3 Stunden nachrühren. Anschließend verdünnt man mit 63 g Toluol. Die Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats hat bei 25° eine Viskosität von 4420 cP.

Beispiel 21

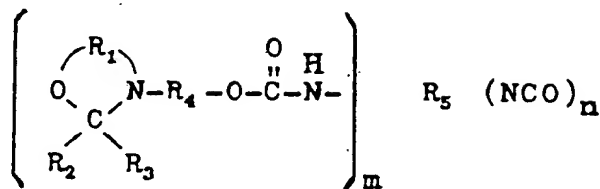
Zu 400 g eines Dihydroxypolyesters, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure mit überschüssigen Mengen an Äthylenglykol, welche ein mittleres Molekulargewicht von 2000 aufweist, gibt man bei 60°C 70 g Toluylen-2,4-diisocyanat. Nach beendeter Umsetzung hat das so hergestellte Präpolymer einen NCO-Gehalt von 4,5 %. Bei 60°C läßt man langsam eine Mischung von 32 g (0,2 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol und 85 g Xylol zutropfen. Das hochmolekulare Oxazolidinisocyanat ist bei Raumtemperatur fest, wird aber bei ca. 80° gießbar.

Beispiel 22

200 g des im Beispiel 21 benutzten linearen Hydroxylpolyesters versetzt man mit 0,1 g Sn-(II)-octoat und gibt bei 60 - 70° langsam 33,4 g (0,15 Mol) 1-Isocyanatmethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan zu. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur läßt man bei 90 - 100° eine Lösung von

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel



in welcher

m für eine ganze Zahl von 1 - 6 und

n für eine ganze Zahl von 0 - 4 steht,

R₁ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 6 Kohlenstoffatomen steht,

R₂ und R₃ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 5 - 7 Kohlenstoffatomen oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 - 10 Kohlenstoffatomen bedeuten bzw. zusammen mit dem Ring-Kohlenstoffatom gemeinsam einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffring bilden können,

R₄ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 6 Kohlenstoffatomen steht,

R₅ für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen (n + m)-wertigen Polyisocyanat erhalten werden kann.

2. Verbindungen der in Anspruch 1 genannten Formel, wobei m für 1 oder 2 und n für eine ganze Zahl von 0 - 2 steht, wobei die Summe m + n 2 oder 3 beträgt, R₁ für einen

21

aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen steht, R_2 und R_3 gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, R_4 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 3 Kohlenstoffatomen steht und R_5 für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Di- oder Triisocyanat erhalten wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Oxazolidingruppen und ggf. Isocyanatgruppen aufweisenden Urethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Hydroxyalkyl-oxazolidine mit organischen Polyisocyanaten in einem OH/NCO-Verhältnis von 4:1 bis 1:20 zur Reaktion bringt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Hydroxyalkyl-oxazolidine mit organischen Di- oder Triisocyanaten in einem OH/NCO-Verhältnis von 1:1 bis 1:6 zur Reaktion bringt.

Le A 15 994

- 27 -

609815/1269

24

8 g (0,05 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol in 60 g Xylol zutropfen.

Die 90 %ige Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats wird bei Raumtemperatur fest, wird aber bei rund 70° gießbar.

Beispiel 23

Zu 148 g (1 Mol Hydroxylgruppen) eines verzweigten Polyäthers, welcher durch Propoxylierung von Trimethylolpropan erhalten wurde und einen Hydroxylgehalt von 12 Gewichtsprozent aufweist, läßt man unter Zusatz von 0,1 g Sn-(II)-octoat bei Raumtemperatur langsam 32,7 g (0,1 Mol) des im Beispiel 7 hergestellten Oxazolidinisocyanats zutropfen.

Nach 2 Tagen hat die so hergestellte Oxazolidinpolyhydroxyverbindung eine Viskosität von 2000 cP (25°C)

Beispiel 24

Man verfährt wie im Beispiel 23 angegeben, nur erhöht man die Menge des Oxazolidinisocyanats auf 163 g (0,5 Mol).

Nach 2 Tagen hat die so hergestellte polyfunktionelle Oxazolidinhydroxyverbindung eine Viskosität von 27500 cP (25°C)

Beispiel 25

163 g (0,5 Mol Hydroxylgruppen) einer 65 %igen Lösung in Äthylenglykolacetat/Xylol (1:1) eines verzweigten Polyesters eines Gehalts an Hydroxylgruppen von 8 Gewichtsprozent, welcher durch Veresterung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 2 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1 Mol Maleinsäureanhydrid mit 3,45 Mol Trimethylol-

95

propan erhalten wurde, versetzt man mit
0,05 g Sn-(II)-octoat und läßt

langsam 82 g (0,25 Mol) d s im Beispiel 7 hergestellten
Oxazolidinisocyanats, in 44 g Äthylenglykolacetat/Xylol
1 : 1 gelöst, zutropfen.

Man erhält eine zähe, 65 %ige Lösung einer Hydroxylgruppen
und Oxazolidinringe enthaltenden Polyesters. (Viskosität
bei 50°: 8700 cP)

Beispiel 26

Man verfährt wie im Beispiel 25 beschrieben, nur setzt
man 163 g (0,5 Mol) des im Beispiel 7 hergestellten Oxa-
zolidinisocyanats ein, gelöst in 600 g Äthylenglykolacetat/
Xylol (1 : 1). Nach 2 Tagen hat die 30 %ige Lösung
des Polyoxazolidinurethans eine Viskosität von 100 cP
(25°C).

Beispiel 27

Zu 200 g des Polyesters des Beispiels 21 gibt man
bei 60 - 70° 0,1 g Sn-(II)-octoat zu und läßt bei dieser
Temperatur langsam 33,3 g (0,15 Mol) 1-Isocyanatomethyl-
5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan zutropfen und
rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur weiter. Anschließend
gibt man 8 g (0,05 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-
yl)-äthanol in 60 ml Xylol zu und läßt weitere 2 Stunden
nachrühren.

Das so hergestellte Oxazolidinisocyanat härtet an der
Luft selbst in 8 mm dicken Schichten bei Raumtemperatur
zu einem Kunststoff aus (88° Shore A)